

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 332 789
A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 88400639.6

(51) Int. Cl. 4: **B01D 13/04 , C04B 41/50 ,
C04B 38/00 , C03C 11/00 ,
C03C 23/00 , B22F 3/24 ,
C04B 35/52**

(22) Date de dépôt: 17.03.88

(43) Date de publication de la demande:
20.09.89 Bulletin 89/38

(94) Etats contractants désignés:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71) Demandeur: **SOCIETE DES CERAMIQUES
TECHNIQUES**

65460 Bazet(FR)

(72) Inventeur: **Gillot, Jacques**
5 Impasse de la Hount Odos
F-65310 Laloubere(FR)
Inventeur: **Soria, Raymond**
23 bis route d'Oursdelille
F-65460 Bazet(FR)

(74) Mandataire: **Weinmiller, Jürgen et al**
Lennéstrasse 9 Postfach 24
D-8133 Feldafing(DE)

(54) **Membrane de filtration et procédé de fabrication.**

(57) Membrane de filtration comportant une structure poreuse en un matériau choisi parmi la céramique frittée, les métaux frittés, le carbone microporeux, le verre microporeux, caractérisée par le fait que l'ensemble de la surface extérieure ainsi que la surface intérieure des pores de ladite structure est recouvert d'un film mince et continu de carbone, ou d'un oxyde.

EP 0 332 789 A1

Membrane de filtration et procédé de fabrication

On connaît des membranes de filtration efficaces et peu coûteuses comportant une structure poreuse en un matériau choisi parmi la céramique frittée, les métaux frittés, le carbone microporeux, le verre microporeux. On entend par verre microporeux, soit le corps obtenu par chauffage d'un empilement de particules de verre calibrées, soit le corps obtenu par fusion d'un mélange d'oxydes, puis démixtion en deux phases de ce mélange, et dissolution préférentielle d'une de ces deux phases par attaque chimique, comme par exemple dans la fabrication du verre VYCOR, tel que décrite dans le livre CHEMISTRY OF GLASS, édité par American Ceramic Society - 1985, pages 108 à 114.

Dans le cas de la céramique frittée, les membranes sont fréquemment constituées principalement exclusivement de grains d'alumine frittés.

On appelle membrane une structure poreuse présentant une couche superficielle dont les pores de diamètres bien définis déterminent le pouvoir séparateur de la membrane. Une telle membrane est fréquemment formée par un support macroporeux avec une ou plusieurs couches microporeuses superposées.

Dans le cas d'une membrane constituée par la superposition de plusieurs couches, c'est en général la couche superficielle qui a les pores de plus petit diamètre et qui assure donc la fonction de filtration.

Il a été constaté que les performances de fonctionnement de ces membranes dépendaient non seulement du diamètre de pores de la couche superficielle, mais aussi des interactions chimiques ou physicochimiques entre la surface de leurs pores et les fluides à filtrer. Il est donc indispensable d'adapter la nature de cette surface au fluide considéré.

Jusqu'à présent on réalisait soit un ensemble formé par le support macroporeux et une ou plusieurs couches microporeuses, le tout étant constitué du matériau bien adapté au fluide, soit un ensemble formé d'un support macroporeux en un matériau quelconque et d'une ou plusieurs couches constituées du matériau bien adapté au fluide.

Cette solution présente l'inconvénient majeur de nécessiter pour chaque fluide particulier la mise au point d'un procédé de fabrication d'une couche microporeuse constituée du matériau adapté au fluide. Dans le cas des céramiques, des métaux et des verres poreux obtenus par agglomération de particules, ceci implique la préparation de poudres à granulométrie bien contrôlée en fonction du diamètre de pores désiré, la mise au point d'une suspension homogène, c'est-à-dire général bien défloculée, et présentant des caractéristiques rhéologiques bien adaptées à la dépose, d'une méthode de dépose, et la recherche d'une température de frittage appropriée qui dépendra de la dimension des particules à lier par frittage, c'est-à-dire du diamètre de pores.

Dans le cas des verres microporeux obtenus par démixtion de liquide et dissolution d'une des phases, ceci implique la mise au point d'une composition dont la démixtion donne une première phase ayant la composition adaptée au fluide et une seconde phase soluble, et le contrôle précis du processus de démixtion de manière à obtenir par dissolution de la deuxième phase une structure poreuse ayant le diamètre de pores souhaité.

La présente invention a pour but de réaliser de manière plus simple et économique des membranes de filtration bien adaptées à chaque cas d'utilisation.

La présente invention a pour objet une membrane de filtration comportant une structure poreuse en un matériau choisi parmi la céramique frittée, les métaux frittés, le carbone microporeux, le verre microporeux, caractérisée par le fait que l'ensemble de la surface extérieure ainsi que la surface intérieure des pores de ladite structure est recouvert d'un film mince et continu de carbone ou d'oxyde choisi parmi MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , COO , NiO , CuO , ZnO , Ga_2O_3 , GeO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 , RuO_2 , PdO , CdO , SnO_2 , La_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 , WO_3 , PbO_2 , Ce_2O_3 , Bi_2O_3 , pris isolément ou en mélange, et B_2O_3 , BaO et CaO , pris en mélange avec au moins un desdits oxydes précédents.

Dans le cas où ladite structure est constituée de manière connue de grains fixés les uns aux autres par des parties "liées" de leurs surfaces et laissant entre eux des pores délimités par les parties restantes "exposées" de leurs surfaces, seules lesdites parties exposées des surfaces des grains sont recouvertes dudit film mince qui est continu d'un grain à l'autre.

La tenue mécanique de la structure poreuse ne risque alors pas d'être altérée par la présence de ce film.

De plus, si ce film a une résistance à la corrosion vis-à-vis des fluides à filtrer ou des fluides utilisés pour nettoyer la membrane, supérieure à celle de ladite structure, il agit comme film protecteur pour cette dernière.

De préférence ledit film a une épaisseur comprise entre 2 et 1000 nanomètres. Ceci permet d'une part

que le film protecteur soit suffisamment épais pour assurer sa fonction d'isolation, d'autre part que ce film soit suffisamment mince pour que les variations de température n'y induisent que des contraintes relativement faibles qui ne conduisent donc pas à une fissuration ou une détérioration.

L'invention s'applique avantageusement au cas où le diamètre moyen des pores de la couche de la structure où les pores sont les plus petits, c'est-à-dire des pores de la couche superficielle s'il y a plusieurs couches, est compris entre 0,02 et 15 microns environ.

De préférence l'épaisseur dudit film est comprise entre 0,1 et 10 % du diamètre moyen des pores de la couche de la membrane où les pores sont les plus petits. La porosité de la membrane est alors sensiblement celle de la structure poreuse initiale.

La présente invention a aussi pour objet un procédé de fabrication d'une telle membrane de filtration, ce procédé comportant une étape de fabrication d'une structure poreuse telle que définie ci-dessus, ce procédé étant caractérisé par le fait qu'il comporte une étape de formation, sur la surface des pores de ladite structure, d'un film mince et continu de carbone ou d'oxyde choisi parmi

MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Cr₂O₃, MnO, Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO, ZnO, Ga₂O₃, GeO₂, TiO₂, Nb₂O₅, MoO₃, RuO₂, PdO, CdO, SnO₂, La₂O₃, HfO₂, Ta₂O₅, WO₃, PbO₂, Ce₂O₃, Bi₂O₃, pris isolément ou en mélange, et B₂O₃, BaO et CaO, pris en mélange avec au moins un desdits oxydes précédents.

Pour réaliser ce film on peut utiliser bien entendu toute méthode convenable de dépôt de couche mince dans la masse d'un corps poreux. Des méthodes connues sont l'enduction, le dépôt en phase vapeur, le trempage, etc...

De préférence cependant, ladite étape de formation dudit film comporte elle-même les phases qui vont être détaillées ci-dessous.

Lorsque le film est un film de carbone réalisé par carbonisation d'une matière organique les phases sont les suivantes :

- La réalisation d'une solution contenant :

- une matière organique choisie de manière à laisser un résidu carboné quand on la chauffe en atmosphère non-oxydante ; on peut citer par exemple le brai de houille, les polymères phénoliques et les polymères furfuryliques.

- un solvant de ladite matière organique.

- L'imprégnation de ladite structure poreuse par ladite solution de manière à ce que tous les pores de cette structure soient remplis par cette solution.

- Un chauffage progressif jusqu'à environ 800 à 1500 °C en atmosphère non-oxydante de cette structure imprégnée de manière à évaporer le solvant, puis à décomposer ladite matière organique en une fraction qui s'élimine sous forme de gaz et un résidu carboné qui reste sous forme de film continu.

Lorsque le film est un film de carbone réalisé par déposition en phase vapeur, on maintient ladite structure dans une atmosphère non-oxydante comprenant un hydrocarbure gazeux sous faible pression (10⁻² bar) et à température élevée (1000 à 1500 °C), de manière à ce que cet hydrocarbure se décompose au contact de la surface de ladite structure en y déposant un film mince de carbone pyrolytique.

Lorsque le matériau du film est un oxyde ou un mélange d'oxydes, les phases sont les suivantes :

- réalisation d'une solution contenant

- un ou plusieurs précurseurs organiques de type alcoolate ou acétylacétonate correspondant à l'oxyde ou aux oxydes choisis,

- un plastifiant, agent de réticulation de type triéthylène-glycol ou triéthanolamine,

- et un solvant constitué d'un alcool,

- imprégnation de ladite structure poreuse par ladite solution, de manière que les pores de cette structure soient remplis par cette solution,

- et une cuisson progressive de cette structure imprégnée de manière à éliminer tous les composants de ladite solution sauf l'oxyde ou les oxydes formés à partir du ou des précurseurs.

De préférence ladite solution contient 1 à 10 % massique d'équivalent oxyde, 5 à 20 % massique de plastifiant et le complément en alcool. Cet alcool solvant est de préférence l'alcool de l'alcoolate ou l'isopropanol dans le cas de l'acétylacétonate.

De préférence encore, ladite phase de cuisson progressive comporte elle-même les étapes suivantes :

- séchage à température sensiblement ambiante, à l'air ambiant,

- montée lente en température jusqu'à 350 °C environ, la vitesse de montée étant inférieure à 5 degrés Celsius par minute au moins dans les plages de température où se produit un dégagement de gaz provenant de l'évaporation ou de la décomposition des matières organiques de la solution,

- montée à une température de cuisson comprise entre 350 °C et 1200 °C,

- maintien à la température de cuisson pendant au moins 10 minutes environ,

- et refroidissement.

Les avantages majeurs du procédé par rapport à la fabrication d'une couche microporeuse entièrement constituée du matériau adapté au fluide à filtrer sont les suivants :

On peut obtenir une grande variété de types de surfaces de membranes à partir d'une seule composition pour la structure poreuse, en n'ayant à modifier que le diamètre des pores de cette structure, et en changeant la composition du film. Il est beaucoup plus facile de modifier la nature de la surface en changeant les produits de départ utilisés pour la formation du film que de modifier cette nature en mettant au point à chaque fois une couche microporeuse de diamètre de pores approprié constituée du mélange d'oxydes approprié.

Dans le cas du procédé préférentiel mentionné ci-dessus, il suffit, pour modifier la composition du film, de modifier la nature du précurseur organique ou de mélanger des précurseurs organiques de métaux différents.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir ledit film en mettant en oeuvre des températures de cuisson en général nettement plus faibles que les températures qui seraient nécessaires au frittage des couches microporeuses de l'art antérieur.

Ceci est particulièrement intéressant pour l'obtention de membranes dont le diamètre des pores de la couche filtrante est relativement élevé, de 2 à 15 microns par exemple, pour lesquelles la température de frittage peut atteindre 1800 °C.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront au cours de la description suivante de modes de réalisation de membranes selon l'invention ainsi que leurs procédés de réalisation, ces modes étant donnés à titre illustratif mais nullement limitatif.

On part d'une structure poreuse en alumine constituée par un support macroporeux dont le diamètre des pores est de l'ordre de 15 microns, sur lequel est fixée par frittage une couche microporeuse en alumine frittée dont le diamètre des pores est de l'ordre de 0,2 micron et dont l'épaisseur est de 40 microns.

On veut réaliser un film mince d'oxyde de titane sur cette structure. Pour cela on prépare une solution d'enrobage comprenant 36 g de tétraisopropoxyde de titane (Ti [OiPr]₄), 20 g de triéthanolamine (N[CH₂CH₂OH]₃) et 70 g d'alcool isopropylique.

On procède à une immersion lente du tube en alumine dans cette solution. Au bout de quelques secondes le tube est retiré et est soumis à un séchage de quelques heures à l'air ambiant. On procède alors à la cuisson du tube selon le cycle thermique suivant : montée de température lente (0,5 °C/mn) jusqu'à 100 °C, suivie d'un palier de 20 mn, puis montée à 700 °C à la vitesse de 1 à 3 °C/mn. La température est alors maintenue pendant 40 mn et l'on procède au refroidissement par coupure de l'alimentation du four.

Pour les autres oxydes précités, on opère de la même manière que pour l'oxyde de titane et les divers constituants de la solution d'enrobage sont indiqués avec leurs proportions dans le tableau I. Les abréviations suivantes ont été utilisées.

TEA	triéthanolamine
TEG	triéthylène glycol
Acac	acétylacétonate ou pentanedionate
EtOH	éthanol
iPrOH	isopropanol
tPeOH	tertiopentanol
OtPe	tertiopentanolate
EtO	éthanolate
OEt	éthanolate
OiPr	isopropoxyde

TABLEAU I

OXYDE	PRECURSEUR	ALCOOL	PLASTIFIANT
MgO	12 g Mg(OEt) ₄	88 g EtOH	8 g TEA
Al ₂ O ₃	44.5 g AlAcac ₃	86 g iPrOH	7 g TEG
SiO ₂	4 g Si(OEt) ₄	94 g EtOH	5 g TEA
Cr ₂ O ₃	27.6 g CrAcac ₃	86 g iPrOH	8 g TEG
MnO	14.3 g MnAcac ₂	90 g iPrOH	6 g TEG
Fe ₂ O ₃	35.3 g FeAcac ₃	80 g iPrOH	12 g TEA
CoO	32.8 g CoAcac ₃	83 g iPrOH	10 g TEA
NiO	31 g NiAcac 2H ₂ O	82 g iPrOH	10 g TEG
CuO	19.8 g CuAcac ₂	85 g iPrOH	9 g TEA
ZnO	13 g ZnAcac ₂	84 g iPrOH	12 g TEA
Ga ₂ O ₃	19.6 g GaAcac ₃	80 g iPrOH	15 g TEG
GeO ₂	10 g Ge(EtO) ₄	89 g EtOH	15 g TEG
TiO ₂	7.4 g Ti(OEt)	75 g EtOH	7 g TEA
Nb ₂ O ₅	14 g Nb(OEt) ₅	79 g EtOH	18 g TEG
MoO ₃	14.3 g MoO ₂ Acac ₂	79 g iPrOH	15 g TEG
RuO ₂	30 g RuAcac ₃	75 g iPrOH	13 g TEA
PdO	12.5 g PdAcac ₂	87 g iPrOH	15 g TEA
CdO	12 g CdAcac ₂	87 g iPrOH	8 g TEA
SnO ₂	13.8 g SnAcac ₃	88 g iPrOH	10 g TEG
La ₂ O ₃	24 g LaAcac ₃	79 g iPrOH	7 g TEG
HfO ₂	17.5 g Hf(OtPe) ₄	78 g tPrOH	12 g TEG
Ta ₂ O ₅	14.8 g Ta(OEt) ₅	79 g EtOH	15 g TEA
WO ₃	10 g WAcac ₃	83 g iPrOH	13 g TEA
PbO ₂	5 g PbAcac ₂	91 g iPrOH	12 g TEA
Ce ₂ O ₃	13 g CeAcac ₃	83 g iPrOH	6 g TEG
Bi ₂ O ₃	15 g BiAcac ₃	79 g iPrOH	12 g TEA
			14 g TEA

On donne ci-dessous un exemple où le matériau du film est constitué de deux oxydes, CuO et TiO₂.

La solution utilisée contient alors :

- 8 g (CuOEt)₂
- 11 g Ti(OEt)₄
- 78 g EtOH
- 14 g TEG

La suite du procédé comporte les étapes décrites plus haut.

Dans l'exemple suivant, le matériau du film est un verre comportant cinq oxydes SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, CaO, BaO; trois de ces oxydes B₂O₃, CaO et BaO n'apparaissent pas dans le tableau I car, à l'état isolé, ils ne peuvent pas former un film intéressant.

Les étapes du procédé sont les mêmes que précédemment et la solution initiale comporte :

- comme précurseur :	19.3 g Si(OEt) ₄ 1.1 g B(OEt) ₄ 7.3 g AlAcac ₃ 5.5 g CaAcac ₂ 0.7 g BaAcac ₂
- comme alcool :	70 g EtOH
- comme plastifiant :	20 g TEA.

On décrit ci-dessous deux exemples de réalisation d'un film de carbone.

Selon le premier mode, on opère par carbonisation de matière organique.

Pour cela, on prépare une solution de 5 % de brai de houille dans le toluène, on trempe la structure poreuse dans cette solution pour l'imprégner complètement ; on l'égoutte et on chauffe lentement en atmosphère non oxydante, d'abord jusqu'à environ 100 °C pour évaporer le toluène, puis jusqu'à 1000 °C pour carboniser le film de brai de houille qui reste sur la surface de la structure poreuse. On obtient un film de carbone dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 % du diamètre des pores.

Selon le second mode, on opère par déposition en phase vapeur. Pour cela, on place la structure poreuse dans une enceinte dans laquelle on fait le vide et on le chauffe jusqu'à 1200 °C. On introduit dans l'enceinte un mélange de 10 % de méthane et 90 % d'argon jusqu'à obtenir une pression totale de 100 millibars. Le méthane se décompose alors au contact de la surface de la structure poreuse en y formant un film mince et continu de carbone pyrolytique dont l'épaisseur augmente progressivement. On arrête le traitement quand cette épaisseur atteint la valeur souhaitée, par exemple 0,1 µm ; la durée du traitement est de l'ordre d'une heure selon la forme de l'échantillon et la structure de l'enceinte.

Bien entendu l'invention n'est pas limitée aux divers modes de préparation mentionnés.

Revendications

1/ Membrane de filtration comportant une structure poreuse en un matériau choisi parmi la céramique frittée, les métaux frittés, le carbone microporeux, le verre microporeux, caractérisée par le fait que l'ensemble de la surface extérieure ainsi que la surface intérieure des pores de ladite structure est recouvert d'un film mince et continu de carbone ou d'oxyde choisi parmi MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Cr₂O₃, MnO, Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO, ZnO, Ga₂O₃, GeO₂, TiO₂, Nb₂O₅, MoO₃, RuO₂, PdO, CdO, SnO₂, La₂O₃, GfO₂, Ta₂O₅, WO₃, PbO₂, Ce₂O₃, Bi₂O₃, pris isolément ou en mélange, et B₂O₃, BaO et CaO, pris en mélange avec au moins un desdits oxydes précédents.

2/ Membrane selon la revendication 1, caractérisée par la fait que ledit film a une épaisseur comprise entre 2 et 1000 nanomètres.

3/ Membrane selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le diamètre moyen des pores de la couche superficielle de ladite structure est compris entre 0,02 microns et 15 microns.

4/ Membrane selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisée par le fait que l'épaisseur dudit film est comprise entre 0,1 % et 10 % du diamètre moyen des pores de la couche de ladite structure où les pores sont les plus petits.

5/ Procédé de fabrication d'une membrane selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape de formation sur ladite structure d'un film mince et continu de carbone ou d'oxyde choisi parmi MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Cr₂O₃, MnO, Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO, ZnO, Ga₂O₃, GeO₂, TiO₂, Nb₂O₅, MoO₃, RuO₂, PdO, CdO, SnO₂, La₂O₃, HfO₂, Ta₂O₅, WO₃, PbO₂, Ce₂O₃, Bi₂O₃, pris isolément ou en mélange, et B₂O₃, BaO et CaO, pris en mélange avec au moins un desdits oxydes précédents.

6/ Procédé de fabrication d'une membrane selon la revendication 5, caractérisé par le fait que ladite étape de réalisation d'un film à base d'au moins un oxyde comporte les phases suivantes :

- Réalisation d'une solution contenant
- un ou plusieurs précurseurs organiques de type alcoolate ou acétylacétonate correspondant à l'oxyde ou aux oxydes choisis,
- un plastifiant, agent de réticulation choisi parmi la triéthanolamine et le triéthylène glycol,
- un solvant constitué par au moins un alcool,
- Imprégnation de ladite structure par ladite solution de manière que ses pores soient remplis par cette solution,

- Cuisson progressive de ladite structure imprégnée de manière à éliminer tous les composants de ladite solution sauf l'oxyde ou les oxydes formés à partir du ou des précurseurs.

7/ Procédé de fabrication selon la revendication 6, caractérisé par le fait que ladite solution contient 1 à 10 % massique d'équivalent oxyde, 5 à 20 % massique de plastifiant et le complément en alcool.

8/ Procédé de fabrication selon la revendication 6, caractérisé par le fait que ladite phase de cuisson progressive comporte elle-même les étapes suivantes :

- séchage à température ambiante, à l'air ambiant,
- montée lente en température jusqu'à 350 °C environ, la vitesse de montée étant inférieure à 5 degrés Celsius par minute au moins dans les plages de température où se produit un dégagement de gaz provenant de l'évaporation ou de la décomposition des matières organiques de la solution,
- montée à une température de cuisson comprise entre 350 °C et 1200 °C,
- maintien à la température de cuisson pendant au moins 10 minutes environ,
- et refroidissement.

9/ Procédé de fabrication d'une membrane selon la revendication 5, caractérisé par le fait que ladite étape de réalisation d'un film mince à base de carbone comporte les phases suivantes :

. La réalisation d'une solution contenant :

- une matière organique choisie de manière à laisser un résidu carboné quand on la chauffe en atmosphère non-oxydante, telle que le brai de houille, les polymères phénoliques et les polymères furfuryliques,
- un solvant de ladite matière organique.

. L'imprégnation de ladite structure poreuse par ladite solution de manière à ce que tous les pores de cette structure soient remplis par cette solution,

. Un chauffage progressif jusqu'à environ 800 à 1500 °C en atmosphère non-oxydante de cette structure imprégnée de manière à évaporer le solvant, puis à décomposer ladite matière organique en une fraction qui s'élimine sous forme de gaz et un résidu carboné qui reste sous forme de film continu.

10/ Procédé de fabrication d'une membrane selon la revendication 5, caractérisé par le fait que ladite étape de réalisation d'un film mince à base de carbone consiste à maintenir ladite structure dans une atmosphère non-oxydante comprenant un hydrocarbure gazeux sous une pression inférieure à 10⁻² bar et à température élevée comprise entre 1000 et 1500 °C, de manière à ce que cet hydrocarbure se décompose au contact de la surface de ladite structure en y déposant un film mince de carbone pyrolytique.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 40 0639

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
E	EP-A-0 263 468 (SOCIETE DES CERAMIQUES TECHNIQUES)(13-04-1988) * En entier *	1-8	B 01 D 13/04 C 04 B 41/50 C 04 B 38/00
X	US-A-4 082 661 (AOKI et al.) * Colonne 2, lignes 25-27,55; colonne 3, lignes 4-54,60-62; revendications 1,3,5 *	1-5,9	C 03 C 11/00 C 03 C 23/00 B 22 F 3/24 C 04 B 35/52
X	EP-A-0 208 629 (LE CARBONE LORRAINE) * Revendications 6,8-10 *	1,3,5,9,10	
X	US-A-4 685 940 (SOFFER et al.) * Exemple 5; colonne 5, lignes 49-55 *	1,5,9,10	
A	US-A-3 856 593 (PEGG) * Colonne 1, lignes 40-64 *	1,5,9,10	
X	EP-A-0 039 179 (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORP.) * Page 1, ligne 15; exemple 3; revendication 1 *	1,3,4,5	
X	US-A-3 923 688 (PPG INDUSTRIES INC.) * Colonne 3, ligne 23; colonne 15, ligne 50 - colonne 16, ligne 24; colonne 29, ligne 63 *	1-3,5,6	B 01 D
X	GB-A- 837 797 (DEGUSSA) * Page 1, lignes 40-42; page 2, lignes 17-20 *		
X	EP-A-0 223 022 (MAN TECHNOLOGIE) * Exemples 4b,7,15,17 *	5-8	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13-10-1988	Examineur CZECH B.P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arriére-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 097 114 (SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG) * Page 6, lignes 6-27; page 8, lignes 9-10; page 9, lignes 4-8,16-19 *	1,3,5	
A	GB-A-2 097 777 (ROLLS ROYCE LTD) * Résumé *	1,5	
A	FR-A-1 517 389 (MORGANITE RESEARCH AND DEVELOPMENT LTD) * Page 1, colonne de droite *	1,5	
A	EP-A-0 188 950 (C.E.A.) * Colonne 5, ligne 35 - colonne 6, ligne 46 *	1,5,6,8	
A	EP-A-0 242 208 (ALCAN INT. LTD) * Page 3, lignes 3-6,14-34; page 4, lignes 6-18 *	1,5,6,8	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13-10-1988	Examineur CZECH B.P.
<div>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</div> <div><div>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</div><div>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</div></div>			